

SAK
#2
12.2.02
11046 U.S. PRO
10/075486



02/13/02

대한민국 특허청
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 :
Application Number

특허출원 2001년 제 31659 호
PATENT-2001-0031659

출원년월일 :
Date of Application

2001년 06월 07일
JUN 07, 2001

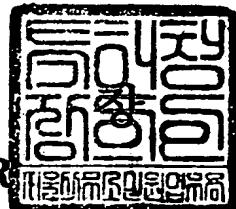
출원인 :
Applicant(s)

학교법인 포항공과대학교
POSTECH FOUNDATION



2001 년 07 월 10 일

특허청
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2001.06.07
【발명의 명칭】	유기 나노관의 합성 및 이를 주형으로 이용한 초미세 금속 나노선의 합성
【발명의 영문명칭】	SYNTHESIS OF ORGANIC NANOTUBES AND SYNTHESIS OF ULTRATHIN METAL NANOWIRES USING SAME AS TEMPLATES
【출원인】	
【명칭】	학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】	2-1999-900096-8
【대리인】	
【성명】	오규환
【대리인코드】	9-1998-000435-1
【포괄위임등록번호】	2000-016245-0
【대리인】	
【성명】	장성구
【대리인코드】	9-1998-000514-8
【포괄위임등록번호】	2000-016240-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍병희
【성명의 영문표기】	HONG, Byung Hee
【주민등록번호】	710305-1018041
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 화학과
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김광수
【성명의 영문표기】	KIM, Kwang Soo
【주민등록번호】	500206-1067925
【우편번호】	790-784
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 포항공과대학교 기능성 분자 계 연구단, 화학과
【국적】	KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
오규환 (인) 대리인
장성구 (인)

【수수료】

【기본출원료】	16	면	29,000 원
【가산출원료】	0	면	0 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	9	항	397,000 원
【합계】			426,000 원
【감면사유】			학교
【감면후 수수료】			213,000 원
【첨부서류】			1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 유기 나노관(organic nanotube)의 합성 및 이 유기 나노관을 주형으로서 이용하여 산화-환원 반응을 통해 이온 상태의 금속으로부터 초미세 금속 나노선 (ultrathin nanowire)을 합성하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 기존의 합성법과는 달리 상온, 상압의 용액 상에서 합성이 수행되므로 매우 실용적으로 유기 나노관 및 금속 나노선을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 수득된 유기 나노선은 극히 작은 지름을 가지므로 고집적회로 및 기억소자의 개발에 유용하게 이용될 수 있다.

【대표도】

도 2

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 나노관의 합성 및 이를 주형으로 이용한 초미세 금속 나노선의 합성 {SYNTHESIS OF ORGANIC NANOTUBES AND SYNTHESIS OF ULTRATHIN METAL NANOWIRES USING SAME AS TEMPLATES}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 사용되는 칼릭스[4]하이드로퀴논(CHQ)의 자기-정렬된 구조를 나타내는 모식도이고,

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 수득한 침상 결정 형태의 나노관의 고성능 투과전자현미경(High resolution transmission electron microscope; HRTEM) 분석 사진이고,

도 3은 본 발명에 따른 나노관 및 나노선을 X-선 결정분석기를 이용하여 분석하여 구조를 나타낸 모식도이고,

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 수득한 CHQ 나노관의 FT-IR 스펙트럼을 CHQ 단량체의 것과 비교하여 나타낸 것으로서, a는 CHQ 단량체에 대한 것이고, b는 KBr 펠렛 형태로 측정된 나노관 다발에 대한 것이며, c는 나노관 다발의 수성 혼탁액에 대한 것이고,

도 5a 및 도 5b는 각각, 본 발명에 따라 제조된, 내부에 은 및 금 나노선이 나노클러스터(nanocluster)로 형성되어 있는 나노관의 HRTEM 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<6> 본 발명은 유기 나노관의 합성 및 이를 주형으로 이용한 산환환원반응을 통한 초미세 금속 나노선의 합성에 관한 것이다.

<7> 최근, 탄소 나노관이 발견되고 그의 구조 및 물성에 대한 이해가 높아짐에 따라 관형 무기 및 유기 나노관의 개발이 도모되고 있다 (논문 [Y. Feldman et al., *Science* 267, 222 (1995)]; [W.G. Orr et al., *Science* 285, 1049 (1999)]; [A. Harada et al., *Nature* 364, 516 (1993)]; 및 [M.R. Ghadiri et al., *Nature* 366, 324 (1993)] 참조).

<8> 기존의 유기 나노관으로는 원형 펩타이드(cyclic peptide) 나노관, 리피드(lipid) 나노관, 사이클로덱스트린(cyclodextrin) 나노관 등이 있지만, 이를 모두 전기화학적, 광화학적 특성이 없어 화학적인 응용성이 많이 떨어진다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 전기화학적 및 광화학적 특성을 가진 자기-정렬 되는 유기 계로서 나노관을 합성하는 방법과, 더 나아가, 수득된 나노관을 주형으로서 이용하여 그 내부에 정렬된 단결정성 초미세 금속 나노선을 합성하는 방법을 제공하는 데에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<10> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 한 태양에서는 칼릭스[4]하이드로퀴논(calix[4]hydroquinone)(CHQ)을 아세톤 수용액에 용해시킨 후 0 내지 10 °C 범위의 온도에서 아세톤을 증발시킴으로써 상기 CHQ를 결정화시킴을 포함하는, CHQ 유기 나노관(organic nanotube)의 합성방법 및 이에 의해 수득된 CHQ 나노관을 제공한다.

<11> 본 발명의 또 하나의 태양에서는, 본 발명에 따라 합성한 상기 CHQ 유기 나노관을 금속 염 함유 수용액에 첨가하여 반응시키는 것을 포함하는, 금속 나노선(nanowire)의 제조방법, 및 이에 의해 수득된 나노선을 제공한다.

<12> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<13> 본 발명에 따르면, 유기 나노관의 합성에 출발물질로서 전기화학적 및 광화학적 활성을 가지며 거대고리(macrocyclic) 분자인 칼릭스[4]하이드로퀴논(calix[4]hydroquinone, 이하 CHQ)을 사용한다. 상기 CHQ는 칼릭스[4]퀴논(CQ)의 환원형이다. CQ/CHQ 환원 반응은 하기 반응식 1과 같다.

<14> 【반응식 1】

<15> 이 CHQ를 아세톤 수용액에 용해한 후 결정화시킴으로써 본 발명에 따른 유기 나노관을 안정한 자기-정렬성 관형 침상(needle-like) 결정 형태로 수득할 수 있다. 이때, 결정화촉진제를 사용할 수 있으며, 결정화촉진제의 예로는 황산세슘(Cs₂SO₄)과 같은 염을 사용할 수 있다.

<16> 본 발명에 사용되는 CHQ의 자기-정렬된 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에서 a는 이량체(dimer), b는 삼량체(trimer), c는 사량체(tetramer), d는 팔각형 오량체(octahedral hexamer), e는 관형 팔량체(tubular octamer)를 나타낸다.

<17> 본 발명의 CHQ 나노관 합성에 사용되는 아세톤 수용액은 물 대비 아세톤 함량이 CHQ 분말을 녹일 수 있을 정도면 충분하지만, 결정성을 고려할 때 부피비로 약 50%가 적절하다.

<18> 결정화는 0°C 내지 상온의 온도 범위에서 모두 가능하나, 온도가 낮을수록 굽기에 대한 길이 비율(aspect ratio)이 큰 결정을 형성하며, 이는 아세톤 용매를 증발시키는 속도에 의존한다. 예를 들어, 수 주에 걸쳐 아세톤을 천천히 증발시키면 수 mm 이상의 긴 길이를 가진 나노관이 얻어질 수 있으며, 2-3일 이내의 빠른 시간 내에 아세톤을 증발시키면 1 내지 1,000 nm 길이 정도의 결정이 얻어질 수 있다.

<19> 본 발명에 따른 CHQ 유기 나노관은 단일 섬유 형태 또는 다발(bundle) 형태로 수득된다.

<20> 본 발명에 따른 상기 CHQ 유기 나노관은 단관에서의 무한히 긴 1차원 수소-결합 배열체로서, 다양한 작용기를 가진 CHQ의 다양한 크기를 이용함으로써 CHQ의 골조를 변화시킬 수도 있다.

<21> 상기 나노관의 하이드로퀴논 잔기는 강한 환원제이며 전자-결핍성 분자 및 금속 이온과 전하 전달 쳐염을 형성할 수 있다. 따라서, 본 발명의 상기 나노관은 금속 나노선을 합성하는데 유용하게 사용될 수 있다. 최근 들어 우수한 양자(quantum) 특성 뿐 아니라 나노스케일의 소자로서의 가능성 때문에 초미세 나노선에 대한 광범위한 관심이 집중

되고 있다. 나노선은 작은 직경, 큰 굵기 대비 길이 비율(aspect ratio) 및 균일한 배향을 가진 것을 얻는 것이 핵심 기술이다.

<22> 본 발명에 따르면 상기와 같이 제조된 유기 나노관을 주형으로 이용하여 산화환원 반응을 통해 간단히 단결정성 금속 나노선을 주형 내부에 정렬된 형태로 제조할 수 있다. 구체적으로는, 금속 염의 수용액에 상기 나노관을 넣고 나노관 주형에 금속 이온이 충분히 삽입되게 반응시키면 본 발명에 따른 금속 나노선이 형성될 수 있다. 나노관 주형에 금속이온이 삽입되는 환원 반응은 대략 하루 정도에 걸쳐 수행되는데, 이를 보다 빨리 진행시키기 위해 자외선을 조사해 환원 반응을 촉진시키면 수 분 이내에 나노선이 형성될 수 있다.

<23> 본 발명에서 나노선 합성에 사용되는 금속 염은 하이드로퀴논의 산화-환원 전위차에 적합한 금속 이온을 함유하는 모든 수용성 염일 수 있으며, 하이드로퀴논의 환원 전위가 0.7 V임을 고려하여 그러한 금속 이온으로 산화 전위가 0.7 V 이상인 은, 금, 팔라듐, 백금, 수은 이온 등을 사용할 수 있다. 상기 수용성 금속 염은 나노관에 대해 과량의 당량비로 사용할 수 있다.

<24> 나노선 합성 시에 사용되는 자외선은 약 200 내지 400 nm 범위의 파장을 가지며, CHQ 분자의 전자를 여기시켜 산화환원 반응이 잘 이루어지도록 하는 역할을 하며, 상기 나노선 합성공정은 모두 상온에서 수용액 상으로 수행될 수 있다.

<25> 본 발명에 따르면, 나노선이 면심입방구조(face-centered cubic, fcc) 격자 상수의 폭(약 0.4 nm)으로 미크론 단위의 길이까지 균일하게 성장될 수 있다. 즉, 본 발명의 나노선 합성에 사용되는 나노관 주형은 그물 구조를 가지고 있어 그 안에 형성된 나노선 또한 일정한 배열을 형성하며, 가장 작은 단위의 나노선 구조에 알맞는 주형구조를 가지

고 있어 생성된 나노선은 불과 원자 2-3개에 해당하는 0.4 nm 정도의 두께를 가진다. 이러한 나노선의 일정한 배열 및 초미세 특성은 양자 우물 또는 양자선을 포함하는 나노 크기의 초집적 기억소자를 만드는데 효과적으로 응용될 수 있다.

<26> 기존의 보고된 금속 나노선이 약 1 nm의 직경을 아주 일시적으로 (초고전공에서 10 초 이내) 유지하였던 것에 반해 (문헌[Kondo, Y. et al., *Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires, Science* 289, 606–608 (2000)] 및 문헌[Kondo, Y. et al., *Gold nanobridge stabilized by surface structure, Phys. Rev. Lett.* 79, 3455–3458 (1997)] 참조), 본 발명에 따라 합성된 금속 나노선은 대기 중에서 및 수용액 환경 중에서 장시간 동안 매우 안정하다. 또한, 본 발명의 나노선은 매우 고밀도로 수득된다. 따라서 1차원의 물리적 현상 연구 뿐 아니라 나노-전기 소자용의 나노-커넥터에 유리하게 응용될 수 있다.

<27> 상술한 바와 같이, 본 발명의 유기 나노관은 다양한 화학 분야에서 많은 응용성을 가지며, 생물학적 시스템에서 선택적인 물/이온 채널을 위한 모델로서 사용할 수도 있고, 크기-특이성 게스트 분자를 포함하기 위한 나노-호스트로서 사용할 수도 있다.

<28> 실시예 1: CHQ 나노관의 합성

<29> 물-아세톤의 1:1 혼합용액 50 ml에 CHQ 단량체 0.1g을 주워온도에서 용해시켰다. 이 용액을 4°C에서 4주일 동안 방치함으로써 용매를 증발시켜 침상 흑색 결정을 수득하였다. 또한, 상기 아세톤 용액에, CHQ 단량체에 대해 약 2 몰배의 황산세슘(Cs_2SO_4)을 첨가한 후 1주일 동안 방치함으로써 용매를 증발시켜 침상 흑색 결정을 수득하였다.

<30> 수득된 결정은 CHQ 나노관 다발로서 상자성체(paramagnetic) 특성을 가졌다. 본 발명에 따라 수득된 상기 침상 결정 형태의 나노관을 고성능 투과전자현미경 (High resolution transmission electron microscope; HRTEM)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2는 폭 2 nm의 단일 채널 나노관 및 짧은 다발 (20 nm 너비 및 750 nm 길이)이 수득되었음을 보여준다.

<31> 상기와 같이 제조된 CHQ 나노관의 결정구조를 X-선 결정분석기를 이용하여 분석하였으며, 이 결과 얻어진 CHQ 나노관 결정 구조의 단면도를 도 3에 나타내었다. 도 3은 본 발명에 따른 CHQ 나노관의 다발이 체스판-형상의 장방형 구조를 가짐을 보여준다 (각각의 내부 공동의 크기는 $0.6 \times 0.6 \text{ nm}^2$ 정도이며, 각 공동이 서로 약 1.7 nm 떨어져 있다).

<32> 상기 CHQ 나노관의 FT-IR 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. 도 4a는 CHQ 단량체에 대한 것이고, 도 4b는 KBr 펠렛 형태로 측정된 나노관 다발에 대한 것이며, 도 4c는 나노관 다발의 수성 혼탁액에 대한 것이다. 도 4는 본 발명에 따른 유기 나노관이 수용액 상태에서도 존재하며, 짧은 수소 결합의 배열체임을 보여준다.

<33> 실시예 2: 나노선의 합성

<34> 상온 상압 하에서 상기 실시예에서 수득한 나노관의 분말을 1M AgNO_3 에 침지한 후 이 분산액에 30초간 자외선을 조사하여 산화환원 반응을 촉진시켰다. 이때, 나노관 CHQ: AgNO_3 몰비는 1:4로 하였다. 이어서, 반응생성물을 여과하여, 수득된 고형물을 증류수로 세척하여 내부에 은 나노선이 형성되어 있는 나노관을 수득하였다.

<35> 상기 과정과 유사하게 AgNO_3 대신에 HAuCl_4 를 사용하여 $\text{CHQ}:\text{HAuCl}_4$ 3:4의 몰비로 반응시켜 금 나노선을 합성하였다.

<36> 도 5a 및 도 5b는 각각 나노관 내부에 은 및 금 나노선이 나노클러스터(nanocluster)로 형성되어 있는 것을 보여주는 상기 나노관의 HRTEM 사진이다. 사진에서 관 내부에 검은선으로 보이는 부분이 은 또는 금의 나노선이다.

<37> 상기 나노관 내부의 나노선의 금속 성분을 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy analysis)를 통해 분석하였으며, 그 결과 각각 은 및 금 성분임을 확인하였다.

<38> 상기 나노선을 한 달 동안 상온에서 보관한 후 다시 전자현미경 및 적외선 분광 분석을 한 결과 현미경 사진 및 분광스펙트럼 상의 변화가 없음을 확인하였다.

【발명의 효과】

<39> 본 발명에 따른 CHQ 나노관은 자기-정렬성 유기 나노관으로서, 수성 환경 하에서 매우 얇을 뿐 아니라 관 다발의 잘-정렬된 배열체로 성장될 수 있다. 본 발명에 따른 유기 나노관은 양성자/전자 터널링 현상 및 기타 물리적, 화학적 특성 면에서 우수하다.

<40> 본 발명의 나노관의 강한 환원력을 이용하여 나노관을 주형으로 이용함으로써 금속 이온의 나노 구조체를 용이하게 제조할 수 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

칼릭스[4]하이드로퀴논(calix[4]hydroquinone)(CHQ)을 아세톤 수용액에 용해시킨 후 0 내지 10 °C 범위의 온도에서 아세톤을 증발시킴으로써 CHQ를 결정화시킴을 포함하는, CHQ 유기 나노관(organic nanotube)의 합성방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

아세톤 수용액에 황산세슘(Cs₂SO₄)을 결정화촉진제로서 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

나노관이 자기-정렬성 관형 침상(needle-like) 결정 형태임을 특징으로 하는 방법.

【청구항 4】

제 1 항 내지 제 3 항 중의 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 합성된 CHQ 유기 나노관.

【청구항 5】

제 4 항에 따른 CHQ 유기 나노관을 금속 염 함유 수용액에 첨가하여 금속 이온이 나노관 내부에 삽입되도록 환원반응시키는 것을 포함하는, 금속 나노선(nanowire)의 합성 방법

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

금속 염이 산화 전위가 0.7 V 이상인 금속의 염인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

금속이 금, 팔라듐, 백금 및 수은 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서,

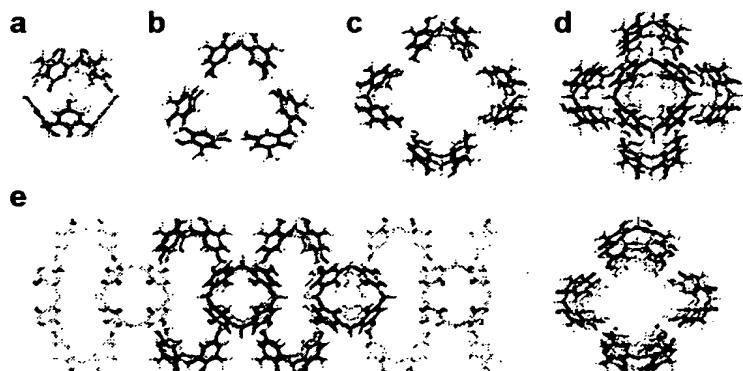
환원반응시 자외선을 조사하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

제 5 항 내지 제 8 항 중의 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 합성된 금속 나노선.

【도면】

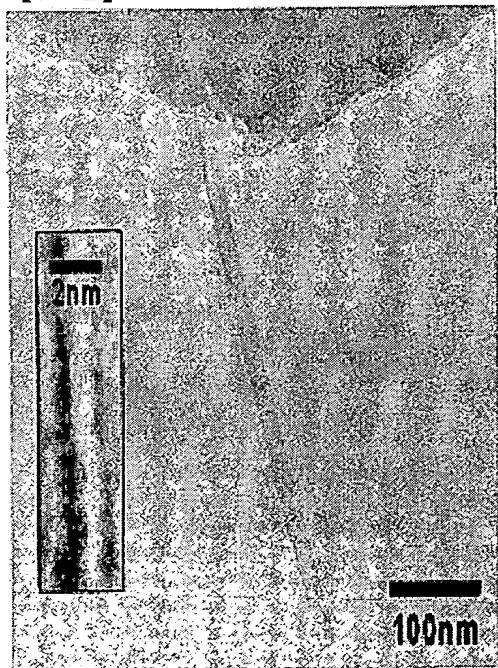
【도 1】



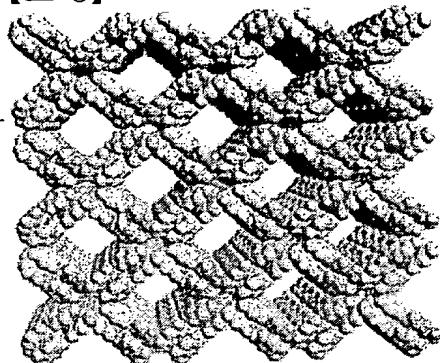
옆에서 본 모양

위에서 본 모양

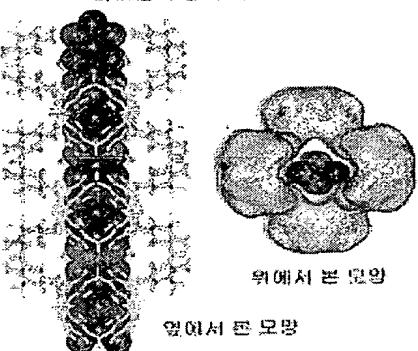
【도 2】



【도 3】



나노관 주변의 단면 모형

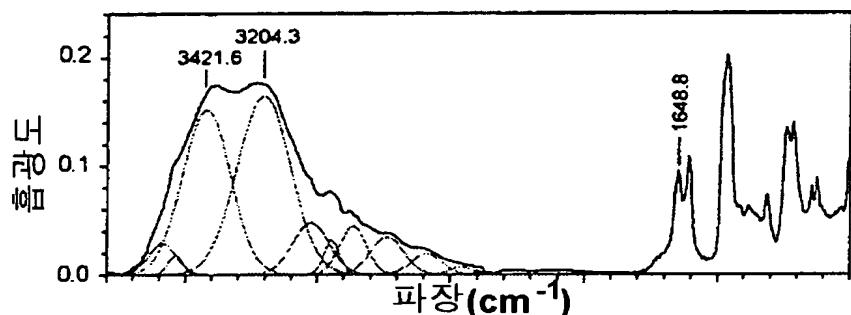


위에서 본 모양

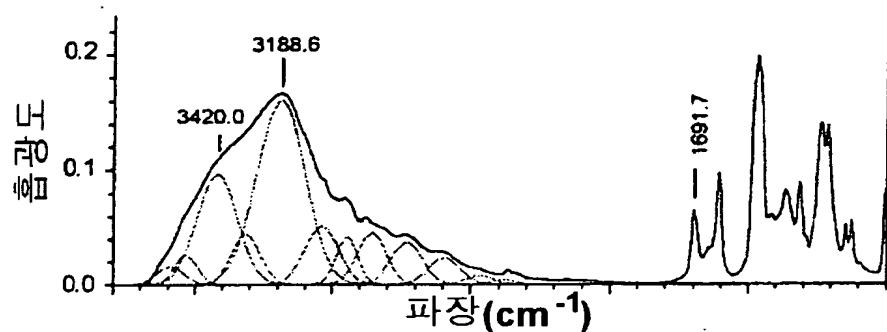
옆에서 본 모양

나노관 안에 형성된 나노선

【도 4a】

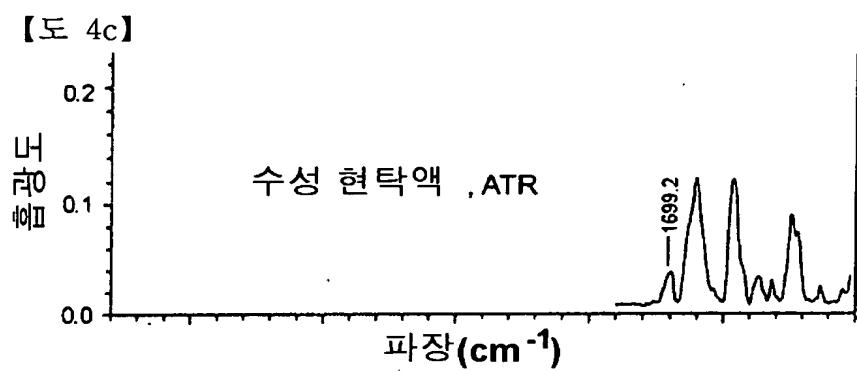


【도 4b】



1020010031659

2001/7/1



【도 5a】



1020010031659

2001/7/1

【도 5b】

